# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-216962

(43) Date of publication of application: 02.08.2002

(51)Int.CI.

H05B 33/12 H05B 33/04 H05B 33/14

(21)Application number : 2001-009221

(71)Applicant: FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing:

17.01.2001

(72)Inventor: KAWAMURA YUKINORI

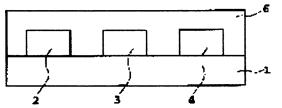
KAWAGUCHI GOJI SHIRAISHI YOTARO

# (54) COLOR CONVERSION FILTER SUBSTRATE, AND COLOR CONVERSION COLOR DISPLAY HAVING COLOR CONVERSION FILTER SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a color conversion filter layer and a color conversion filter substrate wherein functional deterioration by driving is suppressed, and provide a color organic EL display maintaining a stable light-emitting properties for a long term.

SOLUTION: This has at least a transparent supporting substrate, a single or plural kinds of the color conversion filter layer arranged on the supporting substrate wherein the matrix resin film is formed as a desired pattern, and has a gas barrier layer to cover the color conversion filter layer. As for the color conversion filter layer, at least one phase composed of an additive having a different refractive index from that of the matrix resin is dispersed.



#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

14.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of

06.02.2004

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

. [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

# · (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-216962 (P2002-216962A)

(43)公開日 平成14年8月2日(2002.8.2)

| (51) Int.Cl. <sup>†</sup> | 識別記号 | FΙ   |       | Ť. | -7]-ド(参考) |
|---------------------------|------|------|-------|----|-----------|
| H05B 33/12                |      | H05B | 33/12 | E  | 3 K O O 7 |
| 33/04                     | •    |      | 33/04 |    |           |
| 33/14                     |      |      | 33/14 | Α  | •         |

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 10 頁)

| (21)出顯番号 | 特願2001-9221(P2001-9221) | (71)出膜人 000005234  |
|----------|-------------------------|--------------------|
|          |                         | 富士电摄株式会社           |
| (22) 出顧日 | 平成13年1月17日(2001.1.17)   | 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 |
|          |                         | (72)発明者 河村 幸則      |
|          |                         | 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 |
|          |                         | 富士電機株式会社内          |
|          |                         | (72)発明者 川口 闡司      |
|          |                         | 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 |
|          |                         |                    |
|          |                         | 富士電機株式会社内          |
|          |                         | (74)代理人 100077481  |
|          |                         | 弁理士 谷 義一 (外2名)     |
|          |                         |                    |

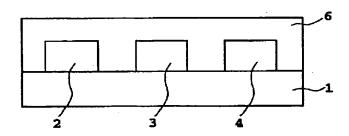
最終頁に続く

# (54) 【発明の名称】 色変換フィルタ基板、および色変換フィルタ基板を具備する色変換カラーディスプレイ

# (57)【要約】

【課題】 駆動による機能低下を抑制した色変換フィルタ層および色変換フィルタ基板を提供、および長期にわたって安定した発光特性を維持するカラー有機ELディスプレイの提供。

【解決手段】 透明な支持基板と、該支持基板上に配置され蛍光色素を含有するマトリクス樹脂膜を所望のパターンに形成してなる単一または複数種類の色変換フィルタ層と、該色変換フィルタ層を被覆するガスパリア層とを少なくとも備え、該色変換フィルタ層は、該マトリクス樹脂の屈折率と異なる屈折率を有する添加剤からなる相が少なくとも1つ以上分散されていることを特徴とする色変換フィルタ基板。



# 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明な支持基板と、

該支持基板上に配置され蛍光色素を含有するマトリクス 樹脂膜を所望のパターンに形成してなる単一または複数 種類の色変換フィルタ層と、

該色変換フィルタ層を被覆するガスバリア層とを少なくとも備え、該色変換フィルタ層は、該マトリクス樹脂の 屈折率と異なる屈折率を有する添加剤からなる相が少な くとも1つ以上分散されていることを特徴とする色変換 フィルタ基板。

【請求項2】 前記添加剤は、有機化合物微粒子または 無機化合物微粒子であることを特徴とする請求項1に記載の色変換フィルタ基板。

【請求項3】 前記色変換フィルタ層は、5 μm以上の 膜厚を有することを特徴とする請求項1または2に記載 の色変換フィルタ基板。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかに記載の色変換フィルタ基板上に、少なくとも、1つまたは複数の電気的に独立した領域に形成される透明電極層と、発光材料を含有する発光層と、第2電極層とを順次積層してなることを特徴とする有機ELカラーディスプレイ。

# 【発明の詳細な説明】

## [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、高精細で、耐環境性および生産性に優れ、携帯端末機および産業用計測器の表示などに広範囲の応用可能性を有する、色変換フィルタ基板および該色変換フィルタ基板を具備する有機多色発光表示素子(ディスプレイ)に関する。特に、本発明は、色変換方式を用いた有機多色発光ディスプレイに関する。

#### [0002]

【従来の技術】近年、情報通信の高速化と応用範囲の拡大とが急速に進んでいる。この中で、表示デバイスには、「美・軽・薄・優」が求められると同時に、携帯性や動画表示の要求に対応可能な低消費電力・高速応答性を有する高精細なフルカラー表示デバイスの考案が広くなされている。

【0003】有機エレクトロルミネセンス(以下、有機ELと称する)素子は、Tangらによる印加電圧10Vで、1000cd/m<sup>2</sup>以上の高輝度で発光する積層型EL素子の報告(Appl. Phys. Lett., 51, 913(1987))以来、高コントラスト、定電圧駆動、広視野角、高速応答性など液晶表示素子等に比較して優位な特長を生かして、「美・軽・薄・優」なフラットパネルディスプレイへの応用が期待され、実用化に向けての研究が活発に行われている。すでに、緑色モノクロ有機ELディスプレイ等が製品化されており、高精細のフルカラーディスプレイの完成が待たれている。

【0004】EL素子自体の構成としても、有機低分子の積層体の他に、有機高分子材料を用いた素子について

の検討が進められている。

【0005】有機ELディスプレイのマルチカラー化またはフルカラー化の方法として、3つの方法が検討されている。第1の方法は、赤(R)、緑(G)、青(B)の3原色の発光体をマトリクス状に分離配置し、それぞれ発光させる方法である。特開昭57-157487号公報、特開昭58-147989号公報、および特開平3-214593号公報などを参照されたい。この方法は、RGBの3種の発光材料をマトリクス上に高精細に配置しなくてはならないため、技術的に困難であり、かつ安価で製造することはさらに困難である。加えて、3種の発光材料の輝度変化特性および駆動条件がそれぞれ異なるために、長期間にわたって色再現性を確保することが困難である等の欠点を有する。

【0006】第2の方法として、白色で発光するバックライトにカラーフィルターを用いRGBの3原色を透過させる方法が提案されている。特開平1-315988号公報、特開平2-273496号公報、特開平3-194885号公報等を参照されたい。この方法において、充分な輝度のRGB光を得るために必要なバックライトに用いる、長寿命かつ高輝度の白色発光の有機EL発光素子を得ることは技術的に高度に困難な課題であり、未だ得られていないのが実状である。

【0007】第3の方法として、発光体の発光を平面的 に分離配置した蛍光体に吸収させ、それぞれの蛍光体か ら多色の蛍光を発光させる方法が開示されている。特開 平3-152897号公報および特開平5-25886 0号公報等を参照されたい。 蛍光体を用いて、ある発光 体から多色の蛍光を発光させる方法は、CRT、プラズ マディスプレイらの応用に実績を有している。この方法 は、輝度の高い発光素子を光源に適用できる利点を有 し、たとえば、青色光を緑色光および赤色光に波長変換 する色変換方式が提案されている。特開平3-1528 97号公報、特開平8-286033号公報、特開平9 -208944号公報等を参照されたい。ここで、蛍光 色素を含む色変換膜を高精細にパターニングすれば、フ ルカラーの発光型ディスプレイの構築が可能となる。パ ターニングの方法としては、(1)無機蛍光体の場合と 同様に、蛍光色素を液状のレジスト(光反応性ポリマ ー) 中に分散させ、これをスピンコート法などで成膜し た後、フォトリソグラフィー法でパターニングする方法 (特開平5-198921号公報および特開平5-25 8860号公報)、あるいは(2)塩基性のバインダー に蛍光色素または蛍光顔料を分散させ、これを酸性水溶 液でエッチングする方法(特開平9-208944号公 報)などを挙げることができる。これらの方法は、従来 から知られている湿式の大量生産が可能な設備を応用す ることが可能であり、安価に生産できる可能性を有す

## [0008]

【発明が解決しようとする課題】カラーディスプレイとしての実用に関して重要な課題は、高精細なカラー表示機能を有することとともに、長期間にわたる安定性(色再現性を含む)を有することである(たとえば、機能材料、第18巻、第2号、96頁を参照されたい)。しかしながら、カラー有機ELディスプレイには、一定期間の駆動後の電流一輝度特性の低下および色再現性の低下など、解決しなければならない課題が存在している。

【0009】前述の色変換方式の場合には、有機EL素子自身の発光特性の低下に加えて、色変換フィルタ層の機能低下による部分が付加される。色変換フィルタ層の機能低下は、含有される蛍光色素の分解による退色あるいは系中における消光によって生じる。この光退色過程は、色素自身の分子構造だけではなく、基質(マトリクス樹脂)の性質、添加剤の性質等の外的な条件にも依存して決定される複雑な系である。その素過程として、酸化反応、還元反応、異性化反応、および二量化反応等を挙げることができる。

【0010】フォトポリマー(レジスト)中に蛍光色素 を分散させてなる色変換フィルタ層における機能低下を 例として、さらに考察する。蛍光色素は、レジスト中に 残存する光重合剤および/または熱硬化剤(重合開始 剤) から発生するラジカルの攻撃、あるいは反応性多官 能モノマーおよびオリゴマーから発生する成長ラジカル の攻撃によって、分解または消光することが知られてい る。また、一重項酸素やヒドロキシルラジカルをはじめ とする活性酸素によっても分解または消光することが言 われている。染色工業、第33巻、第5号、218頁を 参照されたい。これらの反応は、色変換フィルタ層をパ ターニングする際だけではなく、有機EL素子の発光に よる蛍光色素の励起によっても発生し得る。したがっ て、有機ELディスプレイを駆動することに伴い、蛍光 色素の分解または消光が発生し、色変換機能の低下が進 行することが考えられる。

【0011】上記記載の長期安定な発光特性を得るためには、色変換フィルタ層の機能低下を充分に抑えることが必要である。本発明は、上述の問題に鑑みてなされたものであり、駆動による機能低下を抑制した色変換フィルタ層および色変換フィルタ基板を提供し、長期にわたって安定した発光特性を維持するカラー有機ELディスプレイの提供を実現することを目的とする。

#### [0012]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、有機EL素子の駆動時において色変換フィルタ層内でラジカル種が発生し、蛍光色素分子の分解もしくは退色が起こっても、色変換性能を低下させない色変換フィルタ層の構成を検討した結果、色変換フィルタ層内に屈折率の異なる相を1つ以上分散させることで色変換フィルタ層の特性低下を抑制する効果があることを見いだした。

【0013】本発明によれば、色変換フィルタ層中のマ

トリクス樹脂に不容であり、可視光領域で透明であり、かつ該マトリクス樹脂と異なる屈折率を有する添加剤微粒子の添加によって屈折率の異なる相を、色変換フィルタ層内に形成し、分散させることで、色変換フィルタ層の機能低下を抑制する効果を有することを見いだした。本発明において、少なくとも1種以上の、無機系酸化物あるいは窒化物微粒子、あるいは有機高分子ポリマー微粒子を、前記の添加剤微粒子として用いることができる。

#### [0014]

【発明の実施の形態】A. 色変換フィルタ基板本発明の色変換フィルタ基板の一例を、図1に示す。図1において、支持基板1上に、赤色変換フィルタ層2、緑色変換フィルタ層3、青色変換フィルタ層4がそれぞれ所定のパターンを有して形成されている。後述のように、緑色変換フィルタ層3は緑色フィルタ層であってもよい。また、青色変換フィルタ層4は、好ましくは青色フィルタ層である。これらの変換フィルタ層を覆って、ガスバリア層6が形成されており、その上平面は平坦である。なお、本明細書および図面において、同一の機能部分を同一の符号にて示した。以下、各層について詳細に述べる。

#### 【0015】1. 色変換フィルタ層

#### 1) 有機蛍光色素

本発明において、有機蛍光色素は、発光体から発せられる近紫外領域ないし可視領域の光、特に青色ないし青緑色領域の光を吸収して異なる波長の可視光を蛍光として発光するものである。好ましくは、少なくとも赤色領域の蛍光を発する蛍光色素の1種類以上を用い、さらに緑色領域の蛍光を発する蛍光色素の1種類以上と組み合わせてもよい。

【0016】すなわち、光源として青色ないし青緑色領域の光を発光する有機発光素子を用いる場合、該素子からの光を単なる赤色フィルタに通して赤色領域の光を得ようとすると、元々赤色領域の波長の光が少ないために極めて暗い出力光になってしまう。したがって、該素子からの青色ないし青緑色領域の光を、蛍光色素によって赤色領域の光に変換することにより、十分な強度を有する赤色領域の光の出力が可能となる。

【0017】一方、緑色領域の光は、赤色領域の光と同様に、該素子からの光を別の有機蛍光色素によって緑色領域の光に変換させて出力してもよい。あるいはまた、該素子の発光が緑色領域の光を十分に含むならば、該素子からの光を単に緑色フィルタを通して出力してもよい。

【0018】さらに、青色領域の光に関しては、有機発 光素子の光を蛍光色素を用いて変換させて出力させても よいが、しかしより好ましくは有機発光素子の光を単な る青色フィルタに通して出力させる。

【0019】発光体から発する青色から青緑色領域の光

を吸収して、赤色領域の蛍光を発する蛍光色素としては、例えばローダミンB、ローダミン6G、ローダミン3B、ローダミン101、スルホローダミン、ベーシックバイオレット11、ベーシックレッド2などのローダミン系色素、シアニン系色素、1ーエチルー2ー [4-(pージメチルアミノフェニル)ー1、3ープタジエニル]ーピリジニウム パークロレート(ピリジン1)などのピリジン系色素、あるいはオキサジン系色素などが挙げられる。さらに、各種染料(直接染料、酸性染料、塩基性染料、分散染料など)も蛍光性があれば使用することができる。

【0020】発光体から発する青色ないし青緑色領域の光を吸収して、緑色領域の蛍光を発する蛍光色素としては、例えば3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-N, Nージエチルアミノクマリン(クマリン6)、3-(2'-ベンゾイミダゾリル)-7-N, Nージエチルアミノクマリン(クマリン7)、3-(2'-Nーメチルベンゾイミダゾリル)-7-N, Nージエチルアミノクマリン(クマリン30)、2,3,5,6-1H,4Hーテトラヒドロー8ートリフルオロメチルキノリジン(9,9a,1-gh)クマリン(クマリン153)などのクマリン系色素、あるいはクマリン色素系染料であるベーシックイエロー51、さらにはソルベントイエロー11、ソルベントイエロー116などのナフタルイミド系色素などが挙げられる。さらに、各種染料(直接染料、酸性染料、塩基性染料、分散染料など)も蛍光性が

【0021】なお、本発明に用いる有機蛍光色素を、ポリメタクリル酸エステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合樹脂、アルキッド樹脂、芳香族スルホンアミド樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂およびこれらの樹脂混合物などに予め練り込んで顔料化して、有機蛍光顔料としてもよい。また、これらの有機蛍光色素や有機蛍光顔料(本明細書中で、前記2つを合わせて有機蛍光色素と総称する)は単独で用いてもよく、蛍光の色相を調整するために2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0022】本発明に用いる有機蛍光色素は、色変換フィルタ層に対して、該色変換フィルタ層の重量を基準として0.01~5質量%、より好ましくは0.1~2質量%含有される。もし有機蛍光色素の含有量が0.01質量%未満ならば、十分な波長変換を行うことができず、あるいは含有量が5%を越えるならば、濃度消光等の効果により色変換効率の低下をもたらす。

## 【0023】2) マトリクス樹脂

あれば使用することができる。

次に、本発明の色変換フィルタ層に用いられるマトリクス樹脂は、光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂 (レジスト)を光および/または熱処理して、ラジカル種またはイオン種を発生させて重合または架橋させ、不溶不融化させたものである。マトリクス樹脂は、本発明の色変

換フィルタ層を形成するための樹脂である。また、色変 換フィルタ層のパターニングを行うために、該光硬化性 または光熱併用型硬化性樹脂は、未露光の状態において 有機溶媒またはアルカリ溶液に可溶性であることが望ま しい。

【0024】具体的には、マトリクス樹脂は、(1)アクロイル基やメタクロイル基を複数有するアクリル系多官能モノマーおよびオリゴマーと、光または熱重合開始剤とからなる組成物膜を光または熱処理して、光ラジカルまたは熱ラジカルを発生させて重合させたもの、

(2) ポリビニル桂皮酸エステルと増感剤とからなる組成物を光または熱処理により二量化させて架橋したもの、(3) 鎖状または環状オレフィンとビスアジドとからなる組成物膜を光または熱処理してナイトレンを発生させ、オレフィンと架橋させたもの、および(4) エポキシ基を有するモノマーと酸発生剤とからなる組成物膜を光または熱処理により、酸(カチオン)を発生させて重合させたものなどを含む。

【0025】特に、(1)のアクリル系多官能モノマーおよびオリゴマーと光または熱重合開始剤とからなる組成物を重合させたものが好ましい。なぜなら、該組成物は高精細なパターニングが可能であり、および重合した後は耐溶剤性、耐熱性等の信頼性が高いからである。

【0026】本発明で用いることができる光重合開始 剤、増感剤および酸発生剤は、含まれる蛍光変換色素が 吸収しない波長の光によって重合を開始させるものであ ることが好ましい。本発明の蛍光変換フィルタ層におい て、光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂中の樹脂自身 が光または熱により重合することが可能である場合に は、光重合開始剤および熱重合開始剤を添加しないこと も可能である。

【0027】マトリクス樹脂は、光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂、有機蛍光色素および添加剤(後述)を含有する溶液または分散液を、支持基板上に塗布して樹脂の層を形成し、そして所望される部分の光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂を露光することにより重合させて形成される。所望される部分に露光を行って光硬化性または光熱併用型硬化性樹脂を不溶化させた後に、パターニングを行う。該パターニングは、未露光部分の樹脂を溶解または分散させる有機溶媒またはアルカリ溶液を用いて、未露光部分の樹脂を除去するなどの慣用の方法によって実施することができる。

### 【0028】3)添加剤

本発明における添加剤とは、色変換フィルタ層を形成するマトリクス樹脂と異なる屈折率を有し、該マトリクス樹脂に不溶であり、および可視光領域の光に対して透明な微粒子である。微粒子である添加剤は、該マトリクス樹脂中に分散されて、別個の相を発生させる。添加剤の屈折率は該マトリクス樹脂の屈折率より大きくても小さくてもよく、かつ微粒子添加剤の屈折率とマトリクス樹

脂の屈折率との差が大きいことが好ましい。このような 微粒子添加剤として、有機化合物微粒子または無機化合 物微粒子を用いることができる。本発明で用いることが できる無機化合物微粒子は、無機系酸化物もしくは窒化 物の微粒子を含む。また、本発明で用いることができる 有機化合物微粒子は、有機ポリマー微粒子を含む。

【0029】本発明の微粒子添加剤として有用な無機酸

化物または無機窒化物は、SiOx、SiNx、SiO x N v、 A l O x、 T i O x、 T a O x、 Z n O x 等を 含む。これらの無機酸化物あるいは無機窒化物は、0. 1~3μ m程度の平均粒径を有する微粒子として色変換 フィルタ層のマトリクス樹脂中に添加される。本発明の 微粒子添加剤は、色変換フィルタ層の全重量を基準とし て、0、01~10.00質量%、より好ましくは0. 10~3.00質量%の量で添加される。添加量が1 0.00質量%を越える場合には、色変換フィルタ層の パターニングに悪影響を及ぼし、高精細な膜を形成する ことが困難となる。また、色変換フィルタ層の機械的強 度を低下させてしまう。一方、添加量が0.01質量% に満たない場合、特性低下防止効果を発現することがで きないか、あるいは該効果を検出することができない。 【0030】本発明の微粒子添加剤として有用な有機ポ リマーは、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル、 塩化ビニル一酢酸ビニル共重合樹脂、アルキッド樹脂、 芳香族スルホンアミド樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹 脂、ベンゾグアナミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド 樹脂を含む。前記の無機系の微粒子添加剤と同様に、こ れら有機ポリマーもまた、0.1~3μm程度の平均粒 径を有する微粒子として色変換フィルタ層のマトリクス 樹脂中に添加される。また、有機ポリマーを微粒子添加 剤として用いる際の添加量は、色変換フィルタ層の全重 量を基準として、0.01~10.00質量%、より好 ましくは0.10~3.00質量%である。

【0031】上記の添加剤の1種をマトリクス樹脂中に 分散させて、マトリクス樹脂中に1つの屈折率の異なる 相を形成および分散することができる。あるいはまた、 複数種の添加剤をマトリクス中に分散させて、マトリク ス樹脂中に複数の屈折率の異なる相を形成および分散す ることもできる。複数種の添加剤を用いる場合、その総 添加量が、色変換フィルタ層の全重量を基準として、 0.01~10.00質量%であることが好ましく、 0.10~3.00質量%であることがより好ましい。 【0032】いかなる理論とも結びつけることを意図し ていないが、本発明の微粒子添加剤の効果は、励起光あ るいは蛍光色素分子から発生する蛍光が、マトリクス樹 脂中に分散された屈折率の異なる微粒子で散乱されるこ とにより、光路長が伸びたことによるものと考えてい る。マトリクス樹脂中の励起光あるいは蛍光の光路長が 伸びるために、たとえ蛍光色素の退色あるいは分解があ る程度進行したとしても、充分な量の励起光を所望の波 長の蛍光に変換することが可能であり、特性低下が発生 しないと考えている。

【0033】また、上記の特性低下防止効果に影響しない程度に光路長を短くできれば、色変換フィルタ層の膜厚を薄くして、色変換フィルタ基板およびそれを用いる有機ELカラーディスプレイのさらなる薄型化も可能であると考えている。

## 【0034】2. ガスバリア層6

ガスバリア層6の材料として好ましいものは、可視域に おける透明性が高く(400~700nmの範囲で透過 率50%以上)、Tgが100℃以上であり、2Hの鉛 筆硬度以上の表面硬度を有し、色変換フィルタ層 2 ~ 4 上に平滑に金膜を形成することができ、および色変換フ ィルタ層2~4の機能を低下させない材料である。その ような材料は、たとえば、イミド変性シリコーン樹脂 (特開平5-134112号公報、特開平7-2187 17号公報、特開平7-306311号公報等参照)、 アクリル、ポリイミド、シリコーン樹脂等中に無機金属 化合物(TiO、Al2O3、SiO2等)を分散した もの(特開平5-119306号公報、特開平7-10 4114号公報等参照)、および紫外線硬化型樹脂を含 む。ガスバリア層6に用いることができる紫外線硬化型 樹脂としては、エポキシ変性アクリレート樹脂(特開平 7-48424号公報参照)、アクリレートモノマー/ オリゴマー/ポリマーの反応性ビニル基を有する樹脂、 レジスト樹脂(特開平6-300910号公報、特開平 7-128519号公報、特開平8-273394号公 報、特開平9-330793号公報等参照)、フッ素樹 脂(特開平5-36475号公報、特開平9-3307 93号公報)等の光硬化型樹脂および/または熱硬化型 樹脂を挙げることができる。あるいはまた、ゾルーゲル 法により形成される無機化合物(月刊ディスプレイ19 97年、3巻、7号に記載、特開平8-27934号公 報等)を用いることもできる。

【0035】ガスバリア層の形成法には、特に制約はなく、たとえば、乾式法(スパッタ法、蒸着法、CVD法等)、あるいは湿式法(スピンコート法、ロールコート法、キャスト法)等の慣用の手段により形成することができる。

【0036】また、ガスバリア層として、電気絶縁性を有し、ガスおよび有機溶剤に対するバリア性を有し、可視域における透明性が高く(400~700nmの範囲で透過率50%以上)、該ガスバリア層上への陽極7の成膜に耐えうる硬度(好ましくは2H以上の鉛筆硬度)を有する材料を用いてもよい。たとえば、 $SiO_X$ 、 $SiN_XO_Y$ 、 $AlO_X$ 、 $TiO_X$ 、 $TaO_X$ 、 $ZnO_X$ 等の無機酸化物あるいは無機窒化物等を使用することができる。該ガスバリア層の形成方法としては、特に制約はなく、スパッタ法、CVD法、真空蒸着法、ディップ法等の慣用の手法により形成することが

できる。

【0037】上記ガスバリア層6は、単層であってもよく、あるいは複数の層が積層されたものであってもよい。

【0038】該ガスバリア層6を、色変換方式有機発光 ディスプレイに適用する際には、考慮しなければならな い重要な要素がある。すなわち、該ガスバリア層6の膜 厚が表示性能、特に視野角特性に及ぼす影響への配慮で ある。該色変換方式有機発光ディスプレイにおいて特に 重要な視野角特性とは、ディスプレイに対して見る角度 を変化させた際に生じる色の変化である。

【0039】ガスバリア層6を厚くしすぎると、有機発光層で発生した励起光が、該ガスバリア層6を介して存在する色変換層に届くまでの光路長が長くなる。その結果、斜め方向から見ると、隣接する別の色の画素への励起光の漏れ(光学的クロストーク)が発生する。ディスプレイの表示性能として考えると、該光学的クロストークによる隣接色の発光量が、本来の色の発光量に比較して十分小さいことが要求される。

【0040】一方、ガスバリア層6の下に形成される色変換フィルタ層は、各色についてその厚さが異なる場合が多い。ガスバリア層6の上に透明電極および有機発光層を高精細に作成するためには、ガスバリア層6の上表面は平坦であることが好ましい。

#### 【0041】3. 支持基板

本発明の色変換フィルタに用いられる支持基板1は、前述の色変換フィルタ層によって変換された光に対して透明であることが必要である。また、支持基板1は、色変換フィルタ層およびガスバリア層の形成に用いられる条件(溶媒、温度等)に耐えるものであるべきであり、さらに寸法安定性に優れていることが好ましい。

【0042】支持基板1の材料として好ましいものは、ガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート等の樹脂を含む。コーニングガラスが特に好ましいものである。

# 【0043】4.色変換フィルタ基板

前述の支持基板 1 上に、 1 種または複数種の色変換フィルタ層を所望されるパターンに形成することにより、本発明の色変換フィルタ基板を作成する。色変換フィルタ層は、前述の蛍光変換色素およびレジストを含む組成物を支持基板 1 上に塗布し、所望されるパターンを形成するためのマスクを通して露光され、パターニングされて、所望のパターンを有して作成される。色変換フィルタ層は、  $5 \mu$  m以上、好ましくは  $8 \sim 15 \mu$  mの膜厚を有する。

【0044】カラーディスプレイを作成する際には、 赤、緑および青の3種の色変換フィルタ層2~4を形成 することが好ましい。発光体として青色または青緑色を 発光するものを用いる場合には、前述のように、赤およ び緑の色変換フィルタ層と青のフィルタ層とを、あるい は赤の色変換フィルタ層と緑および青のフィルタ層とを 形成することも可能である。

【0045】色変換フィルタ層およびフィルタ層の所望されるパターンは、使用される用途に依存する。赤、緑および青の矩形または円形の区域を1組として、それを支持基板全面に作成してもよい。あるいはまた、赤、緑および青の平行するストライプ(所望される幅を有し、支持基板1の長さに相当する長さを有する区域)を1組とし、それを支持基板全面に作成してもよい。特定の色変換フィルタ層を、他の色の色変換フィルタ層よりも多く(数的および面積的に)配置することもできる。

【0046】B.色変換方式有機ELカラーディスプレ イ

本発明の色変換方式カラーディスプレイは、前述の色変換フィルタ基板と、該フィルタ基板のガスバリア層 6 上に設けられた有機EL発光素子とを備える。すなわち、該発光素子から発せられる近紫外から可視領域の光、好ましくは青色から青緑色領域の光を、色変換フィルタ層に入射し、該色変換フィルタ層から異なる波長の可視光を出射するようにしたものである。

【0047】有機EL発光素子は、一対の電極の間に有機発光層を扶持し、必要に応じ、正孔注入層や電子注入層を介在させた構造を有している。具体的には、下記のような層構成からなるものが採用される。

【0048】(1)陽極/有機発光層/陰極

- (2) 陽極/正孔注入層/有機発光層/陰極
- (3) 陽極/有機発光層/電子注入層/陰極
- (4) 陽極/正孔注入層/有機発光層/電子注入層/陰 極
- (5) 陽極/正孔注入層/正孔輸送層/有機発光層/電子注入層/陰極

上記の層構成において、陽極および陰極の少なくとも一方は、該有機発光体の発する光の波長域において透明であることが望ましく、および透明である電極を通して光を発して、前記蛍光色変換フィルタ層に光を入射させる。当該技術において、陽極を透明にすることが容易であることが知られており、本発明においても陽極を透明とすることが望ましい。

【0049】図2に、本発明の有機ELカラーディスプレイの一例を示す。図2においては、色変換方式のマルチカラーまたはフルカラーディスプレイとして使用するために複数の画素を有する有機発光素子の、1つの画素に相当する部分を示している。図1に示した色変換フィルタ基板のガスバリア層6上の、各色変換フィルタ層2、3および4に対応する位置に透明な陽極(第1電極層)7が形成され、その上に、正孔注入層8、正孔輸送層9、有機発光層10、電子注入層11、および陰極(第2電極層)12が順次積層されている。

【0050】上記各層の材料としては、公知のものが使用される。 青色から青緑色の発光を得るためには、有機

発光層10として、例えばベンソチアソール系、ベンソイミダゾール系、ベンソオキサゾール系などの蛍光増白剤、金属キレート化オキソニウム化合物、スチリルベンゼン系化合物、芳香族ジメチリディン系化合物などが好ましく使用される。

【0051】陽極7はITOなどの透明電極から形成され、陰極12は金属電極から形成される。陽極7および陰極12のパターンはそれぞれ平行なストライプ状をなし、互いに交差するように形成されてもよい。その場合には、本発明の有機発光素子はマトリクス駆動を行うことができ、すなわち、陽極7の特定のストライプと、陰極12の特定のストライプに電圧が印加された時に、有機発光層10において、それらのストライプが交差する部分が発光する。したがって、陽極7および陰極12の選択されたストライプに電圧を印加することによって、特定の蛍光色変換フィルタ層および/または単純なフィルタ層が位置する部分のみを発光させることができる。

【0052】また、陽極7をストライプパターンを持たない一様な平面電極とし、および陰極12を各画素に対応するようパターニングしてもよい。その場合には、各画素に対応するスイッチング素子を設けて、いわゆるアクティブマトリクス駆動を行うことが可能になる。

#### [0053]

【実施例】以下、本発明を適用した1つの例を、図面を 参照しながら説明する。

【0054】図3は、透明な支持基板1上に、赤の染料または顔料を含有する赤色変換フィルタ層2を形成し、後にガスバリア層6とを形成したテスト用色変換フィルタの断面図である。図4は、前記テスト用色変換フィルタ基板上に有機EL発光素子(陽極7/正孔注入層8/正孔輸送層9/有機発光層10/電子注入層11/陰極12)を積層した、テスト用色変換方式カラー有機EL表示素子21の上面図である。図4において、画素Aは、赤色変換フィルタ層2を形成された画素である。一方、画素Bは、赤色変換フィルタ層を持たない画素である。図5は、図4に記載される切断線V-Vにおけるテスト用色変換方式カラー有機EL表示素子21の断面図である。

#### 【0055】(実施例1)

[赤色変換フィルタ層 2の作成] 蛍光色素として、クマリン6 (0.6質量部)、ローダミン6 G (0.3質量部)、ベーシックバイオレット11 (0.3質量部)を、溶媒のプロピレングリコールモノエチルアセテート(PEGMA)120質量部中へ溶解させた。該溶液に対して、光重合性樹脂の「V259PA/P5」(商品名、新日鐵化成工業株式会社、屈折率1.59)100質量部を加えて溶解させた。次に、この溶液に対して、SiO2微粒子(0.4重量部、平均粒径0.5μm、屈折率1.46~1.50)、およびトリアジン系紫外線吸収剤としてチバガイギー製チヌビン400(0.0

5質量部)を加え、塗液を得た。

【0056】上記のように調製した塗液を、透明基板1としてのコーニングガラス(50×50×1.1mm)上に、スピンコート法を用いて塗布し、フォトリソグラフ法によりパターニングを実施し、赤色変換フィルタ層2の5mm平方、膜厚10μmのパターンを得た。ここで、「V259PA/P5」の重合物の屈折率は1.59であり、SiO2微粒子の屈折率は1.46~1.50である。

【0057】 [ガスバリア層6の作製] この蛍光変換フィルタの上に、UV硬化型樹脂(エポキシ変性アクリレート)をスピンコート法にて塗布し、高圧水銀灯を照射し、膜厚8μm(赤色変換フィルタ層上において)のガスバリア層6の第1層を形成した。この際に、蛍光変換フィルタのパターンには変形が無く、かつ、第1層上面は平坦であった。

【0058】前記の第1層上に、第2層として800nmの厚さを有する $SiN_X$ 膜をスパッタ法にて堆積させて、2層からなるガスバリア層6を形成した。この際に、JIS5400記載の碁盤目試験にて、ガスバリア層6を構成する第1層と第2層との密着性を評価したところ、密着性は良好であった(>8点)。

【0059】以上の工程を経て作成されたガスバリア層 6 (積層膜)の膜厚は、赤色変換フィルタ層2上におい て、合計で8.8μmであった。

【0060】 [有機EL素子の作成] 図4および図5に 示すように、上記のようにして製造した色変換フィルタ の上に、陽極7/正孔注入層8/正孔輸送層9/有機発 光層10/電子注入層11/陰極12の6層構成とした 有機EL素子(発光体)を形成した。

【0061】まず、幅4mmのパターンを2本形成することができるメタルマスクを用い、フィルタ部の最上層をなすガスバリア層6の上面にスパッタ法にて厚さ150nmの透明電極(ITO)を成膜した。この透明電極を陽極7として用いた。

【0062】次いで、前記陽極7を形成した基板を抵抗加熱蒸着装置内に装着し、正孔注入層8、正孔輸送層9、有機発光層10、電子注入層11を、真空を破らずに順次成膜した。成膜に際して、真空槽内圧を1×10~4Paまで減圧した。正孔注入層8として、銅フタロシアニン(CuPc)を100nm積層した。正孔輸送層9として、4,4'ービス[Nー(1ーナフチル)ーNーフェニルアミノ]ビフェニル(αーNPD)を20nm積層した。有機発光層10として、4,4'ービス(2,2'ージフェニルビニル)ピフェニル(DPVBi)を30nm積層した。電子注入層11として、アルミニウムキレート(トリス(8ーヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体、Alq)を20nm積層した。表1に、各層に用いた材料の構造式を示す。

[0063]

【表1】。

| 層構成   | 材料名  | 横造式 |
|-------|--|-----|
| 正孔注入層 | 銀フタロシアニン                                     |     |
| 正孔輸送層 | 4.4'-ピス [H-(1-ナ<br>ウチル)-H-フェニル<br>アミノ] ピフェニル |     |
| 有機発光層 | 4,4'-ピス (2,2-<br>ジフェニルピニル)<br>ピフェニル          |     |
| 冠子注入唐 | トリス (8-ヒドロキシ<br>キノリン) アルミニウム<br>銀体           |     |

【0064】次に、真空を破ることなしに、陽極 (ITO) 7のラインと直交する幅4mmのパターンが得られるメタルマスクを用いて、厚さ200nmのMg/Ag (質量比10/1)層からなる陰極12を形成した。

【0065】こうして得られた有機発光素子をグローブボックス内乾燥窒素雰囲気下(酸素および水分濃度ともに10ppm以下)において、封止ガラス(図示せず)とUV硬化接着剤を用いて封止して、テスト用表示素子とした。

【0066】(比較例1)赤色変換フィルタ層2の作成において、SiO2微粒子を添加しなかったことを除いて、実施例1の手法を繰り返して、テスト用表示素子を作製した。

【0067】 (評価) 実施例および比較例において製作した素子について、有機EL素子を100cd/m<sup>2</sup>にて連続点灯させ、色変換フィルタ層の変換効率の時間変化を測定した結果を図4に示した。変換効率は以下の式によって算出した。

変換効率 (%) = { (画素Aの輝度) / (100 c d/m<sup>2</sup>) } × 100

なお、有機EL素子の輝度は画素Bを用いて確認した。 【0068】評価の結果、添加剤無添加の比較例1に対し、添加剤を添加した実施例1の色変換フィルタ層は、 有機ELパネルの駆動による変換効率の低下が抑制され ていることが確認された。

#### [0069]

【発明の効果】本発明記載の微粒子添加剤を、色変換フィルタに添加することにより、有機EL発光素子の駆動による色変換フィルタの機能低下を抑制した色変換フィ

ルタ基板を提供すること、および長期にわたって安定した発光特性を維持する色変換方式有機ELカラーディスプレイの提供が可能となる。これによって、信頼性に優れ、広い視野角特性を有する色変換方式の有機ELディスプレイが実現される。

# 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の色変換フィルタ基板を示す概略断面図である。

【図2】本発明の色変換フィルタ基板を用いた有機EL カラーディスプレイの概略断面図である。

【図3】本発明のテスト用色変換フィルタ基板を示す概略断面図である。

【図4】本発明のテスト用色変換フィルタ基板を用いた テスト用カラー有機EL表示素子の概略の上面図であ る。

【図5】図4の切断線V-Vにおける、本発明のテスト 用カラー有機EL表示素子の概略の断面図である。

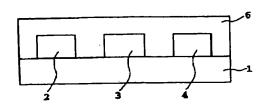
【図6】本発明の実施例および比較例について、色変換フィルタの変換効率の有機EL素子駆動時間依存性を示したグラフである。

#### 【符号の説明】

- 1 透明支持基板
- 2 赤色変換フィルタ層
- 3 緑色変換フィルタ層
- 4 青色変換フィルタ層
- 6 ガスバリア層
- 7 阻抗
- 8 正孔注入層
- 9 正孔輸送層

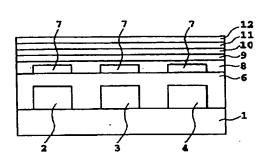
- 10 有機発光層
- 11 電子注入層

【図1】

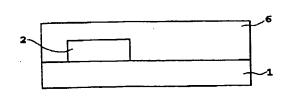


- 12 陰極
- 21 テスト用カラー有機EL表示素子

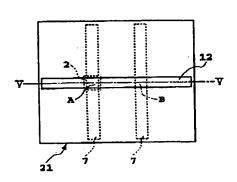
【図2】



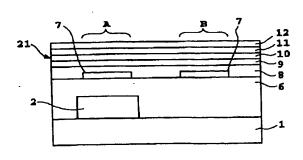
[図3]

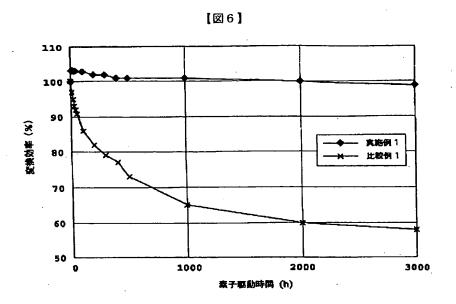


【図4】



【図5】





フロントページの続き

(72) 発明者 白石 祥太郎 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内 F ターム(参考) 3K007 AB04 AB11 BB01 BB06 CA00 CA01 CB01 DA01 DB03 EB00